



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 41 12 532 A 1

(51) Int. Cl. 5:

C 08 J 5/04

B 29 C 67/14

// C08L 77:00, 81:02,

69:00, B32B 27/04

DE 41 12 532 A 1

(21) Aktenzeichen: P 41 12 532.0

(22) Anmeldetag: 17. 4. 91

(43) Offenlegungstag: 22. 10. 92

(71) Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Becker, Robert, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen,
DE; Goldmann, Gerd, Dipl.-Ing. Dr., 4150 Krefeld, DE

(54) Verbundwerkstoffe mit höhermolekularen Oberflächenzonen

(57) Flächige Verbundwerkstoffe, bestehend aus einem textilen Verstärkungsfaser-Gebilde mit thermoplastischer Matrix, in dessen Außenzonen das Polymer desselben Grundtyps vorliegt, das aber eine um mindestens 10% höhere mittlere Molmasse besitzt, und ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbundwerkstoffe.

DE 41 12 532 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue Klasse von flächigen Verbundwerkstoffen, bestehend aus einem textilen Verstärkungsfaser-Gebilde mit thermoplastischer Matrix, in dessen Außenzonen das Polymer desselben Grundtyps vorliegt, das aber eine um mindestens 10% höhere mittlere Molmasse besitzt, und ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbundwerkstoffe.

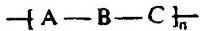
Flächige Verbundwerkstoffe mit Verstärkungsfaser-Gebilden und Thermoplast-Matrix sind bekannt. Bei der Herstellung solcher Verbundwerkstoffe spielt die Imprägnierung der Einzelfilamente des Verstärkungsfaser-Gebildes mit dem Thermoplasten die entscheidende Rolle. Diese Imprägnierung geht prinzipiell umso schneller vor sich, je niedriger die Viskosität des Thermoplasten ist. Deswegen versucht man in der Regel, von möglichst niedrigviskosen, d. h. niedermolekularen Spezies des jeweiligen Thermoplasten auszugehen. Besonders schlecht imprägnieren lassen sich sehr hochmolekulare Spezies von amorphen Thermoplasten oder teilvernetzte Polymere.

Andererseits haben hochmolekulare Polymere gegenüber den niedermolekularen Spezies in vieler Hinsicht überlegene Eigenschaften. Beispiele sind Schlagzähigkeit, Bruchdehnung, Chemikalienbeständigkeit, verminderte Haftung an metallischen Oberflächen sowie andere, teilweise spezielle Eigenschaftsvorteile, wie beispielsweise eine verminderte Spannungsrißanfälligkeit bei Polycarbonat.

Es wurde nun eine neue Klasse von flächigen Verbundwerkstoffen gefunden, die den Vorteil guter Imprägnierbarkeit im Kern mit guten Eigenschaften hochmolekularer Thermoplaste an der Oberfläche des Verbundwerkstoffes verbindet.

Diese neuen Verbundwerkstoffe bestehen aus textilen Verstärkungsfaser-Gebilden mit thermoplastischer Matrix, wobei in mindestens einer Außenzone ein Polymer desselben Grundtyps vorliegt, das aber eine um mindestens 10%, bevorzugt mindestens 20% höhere mittlere Molmasse besitzt.

Unter "Polymergrundtyp" sei hier verstanden: Der sich im Makromolekül als Grundeinheit vielfach wiederholende und strukturformelmäßig zu beschreibende Baustein des thermoplastischen Polymeren, allgemein:



(wobei $n > 1$)

Die höhermolekularen Thermoplastspezies besitzen nun prinzipiell den gleichen Monomerenaufbau in der Hauptkette; doch ist hier die Hauptkette wesentlich länger und/oder es sind Seitenketten vorhanden, so daß das Molekulargewicht höher ist.

Das thermoplastische Polymer vom "Polymergrundtyp" und die höhermolekularen Thermoplastspezies bilden zusammen die Thermoplastmatrix des faserverstärkten Verbundwerkstoffes.

Diese Thermoplastmatrix kann ganz allgemein aus den verschiedensten thermoplastischen Materialien bestehen. Wesentlich ist, daß der Thermoplast ein niedrigeres Erweichungsintervall bzw. einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als das Material, aus dem die Verstärkungsfasern bestehen. In Frage kommen beispielsweise Thermoplaste im weitesten Sinne, d. h. Stoffe, die sich reversibel oder intermediär thermoplastisch verhalten, z. B. thermoplastische Kunststoffe und thermopla-

stische Phasen von Duromeren. Beispiele für Thermoplaste sind Polyolefine, Vinylpolymerate wie Polyvinylhalogenide, Polyvinylester, Polyvinylether, Polyacrylate, Polymethacrylate und organische Celluloseester, sowie Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyimide, Polyester, Polyether, Polystyrole, Polyhydantoin, Polyphenylenoxide, Polyarylsulfide, Polysulfone, Polycarbonate, Phenolharzvorläufer, Furanharzvorläufer, Melaminharzvorläufer, Epoxyharzvorläufer, Verbindungen mit polymerisationsund/oder polyadditionsfähigen Doppelbindungen, Polyimidvorläufer, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyethersulfone, Polyetherimide, Polyamidimide, Polyfluoralkene, Polyestercarbonate und Liquid-crystal-Polymeren; ferner unpolare thermoplastische Polymere (z. B. Polyolefine), denen polare Gruppen aufgepropft wurden.

Bevorzugte Thermoplaste sind Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene, Polypentene, Polyvinylchloride, Polymethylmethacrylate, Polyacrylnitrile, Polymethacrylnitrile, Polystyrol enthaltende Mehrphasenkunststoffe wie ABS, Polyamide des Typs 6, Polyamide des Typs 6-6, Polyamide des Typs 12, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Bisphenol-A-Polycarbonate, Polyphenylsulfide, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyethersulfone, Polysulfone, Polyetherimide, Polyamidimide, Polyestercarbonate, Liquid-crystal-Polymeren und Polypropylen, dem polaren Gruppen aufgepropft wurden.

Die Thermoplaste können auch in den verschiedenen Kombinationen vorliegen, z. B. als Copolymeren, Blockpolymere, Ppropfpolymere, Mischpolymere und Polymergemische.

Der chemische Aufbau der Verstärkungfasern und des Thermoplasts kann auch gleichartig sein, z. B. können beide aus Polyester bestehen. Wesentlich ist aber auch in diesem Fall, daß das Material, aus dem die Verstärkungfasern bestehen, ein höheres Erweichungskontrollen bzw. einen höheren Schmelzpunkt hat als das Material, aus dem die Thermoplastmatrix besteht.

Im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff kann das Gewichtsverhältnis von Verstärkungfasern zu Thermoplast in weiten Grenzen variieren. Es sollte jedoch genügend Thermoplast vorhanden sein, um die vorhandenen Verstärkungfasern weitgehend oder vollständig zu imprägnieren und genügend Verstärkungfasern, um eine ausreichende verstärkende Wirkung zu erzielen. Beispielsweise kann der Anteil der Verstärkungfasern am erfindungsgemäßen Leichtverbundwerkstoff 15 bis 90 Gew.-% betragen. Vorzugsweise liegt dieser Anteil im Bereich 30 bis 85 Gew.-%.

Die höhermolekularen Thermoplastspezies können durch bekannte Maßnahmen hergestellt werden, wie beispielsweise durch Weiterführen der Grundreaktion der Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation. Aber auch das Erzeugen molekulärer Verzweigungen oder Vernetzungen, bzw. das Aufpropfen von Seitenketten (auch auf Basis anderer Monomerer) können zur Molmassenerhöhung eingesetzt werden. Hierdurch soll erreicht werden, daß — im Vergleich zum gleichzeitig eingesetzten Polymergrundtyp — eine Molmassenerhöhung um mindestens 10% vorliegt.

Bei den einzusetzenden Verstärkungfasern kann es sich um 0,1 mm lange bis endlose Verstärkungfasern handeln, wobei letztere z. B. als Einzelfasern (Monofile), Rovings, Stränge, Garne, Zirne oder Seile vorliegen können. Bevorzugt sind Anordnungen, die aus Einzelfilamenten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen die einzelnen Filamente Durchmesser im Bereich von 0,5 bis

25 µm und Längen von 0,1 mm bis endlos auf. Unter endlosen Verstärkungsfasern bzw. Filamenten werden solche verstanden, die im allgemeinen eine Länge von über 50 mm aufweisen, im speziellen aber solche, deren Länge etwa der Längenausdehnung der jeweiligen Verbundwerkstoffteile entspricht.

Der chemische Aufbau der Verstärkungsfasern kann von der unterschiedlichsten Art sein. Wesentlich ist nur, daß die Verstärkungsfasern einen höheren Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt besitzen als die jeweils vorliegende Thermoplastmatrix. Beispiele für Fasermaterialien sind anorganische Materialien wie silikatische und nichtsilikatische Gläser der verschiedensten Art, Kohlenstoff, Bor, Siliciumcarbid, Metalle, Metallegierungen, Metalloxide, Metallnitride, Metallcarbide und Silikate, sowie organische Materialien wie natürliche und synthetische Polymere, beispielsweise Polyacrylnitrile, Polyester, ultrahochgerechte Polyolefinfasern, Polyamide, Polyimide, Aramide, Liquid-crystal-Polymere, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyetherimide, Baumwolle und Cellulose. Bevorzugt sind hochschmelzende Materialien, beispielsweise Gläser, Kohlenstoff, Aramide, Liquid-crystal-Polymere, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Polyetheretherketone und Polyetherimide.

Die Verstärkungsfasern können in dem erfindungsge-mäßen Verbundwerkstoff gleichmäßig verteilt sein, sie können jedoch auch in bestimmten Teilen des Werkstoffes, z. B. in den Randbereichen und/oder besonderen Verstärkungszonen, in einem größeren Anteil vorhanden sein als in anderen Teilen des Werkstoffes.

Als mögliche einzusetzende textile Verstärkungsfasergebilde kommen in Frage: alle Arten von Matten, Gelegen, Geweben, Gewirken, Geflechten, Gesticken, Vliesten, Plüschen und Kombinationen davon.

Die Dicke der hochmolekularen Außenzone hängt von den jeweiligen Anforderungen an den neuen Stoff ab. Sie kann zwischen 1 µm und 250 µm, bevorzugt zwischen 3 µm und 150 µm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 150 µm liegen.

Die Verstärkungsfasern können teilweise in den hochmolekularen Bereich hineinreichen, wodurch sich eine besonders gute Verbindung der beiden Schichten ergibt. Andererseits kann die hochmolekulare Schicht auch nur auf dem niedermolekularen, die Fasern enthaltenden Teil des Verbundwerkstoffs aufliegen, was bevorzugt bei Außenschichten aus sehr hochmolekularen Spezies der Fall ist.

Die Vorteile des neuen Verbundwerkstoffes liegen zum einen in einer geringeren Haftungsnäigung auf metallischen Oberflächen, was sich bei der Herstellung und Verarbeitung günstig auswirkt. Bei diesen Prozessen wird weniger bzw. überhaupt kein Trennmittel benötigt. Bei vorgegebener Trennmittelimpregnierung ist die Standzeit oder die Zahl der möglichen Abformungen höher.

Außerdem ist die Verbindung zwischen hochmolekularer Außenzone und niedrigmolekularer Kernschicht in der Regel sehr gut, weil die gleiche Grundsubstanz und deswegen eine hohe "Löslichkeit" vorliegt. So entstehen in vielen Fällen praktisch Eigenschaften eines homogenen Körpers.

Andererseits ergeben sich Vorteile im Verhalten gegenüber der Umwelt: erhöhte Beständigkeit gegen Lösungsmittel und sonstige Chemikalien, geringere Spannungsrißanfälligkeit, höhere Schadenstoleranz bei kleinen mechanischen Angriffen.

Der Verbundwerkstoff hat den weiteren Vorteil, im

Inneren sehr gut imprägniert zu sein. Aufgrund der niedrigen Viskosität läßt er sich mit relativ kurzen Verweilzeiten herstellen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbundwerkstoffe. Dieses kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein textiles Verstärkungsfasergebilde mit einem Thermoplasten vorimpregniert oder imprägniert und gleichzeitig oder in einem zweiten Schritt mindestens eine Oberflächenschicht aus demselben thermoplastischen Grundtyp aufbringt, wobei die Molmasse des Thermoplasten in der Oberflächenschicht um mindestens 10% über der des Thermoplasten im Kern liegt.

Die Aufbringung dieser Oberflächenschicht kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, beispielsweise dadurch, daß man auf dem vorimpregnierten oder fertig imprägnierten Kern des Verbundwerkstoffes, der die niedriger-viskose Spezies des Thermoplasten enthält, einen Film der höherviskosen Spezies ablegt, beispielsweise durch Extrusion, durch Aufgießen einer Lösung oder durch Aufstreuen von Pulver.

Der Thermoplast zur Vorimpregnierung oder Imprägnierung des Kernes kann dabei auf verschiedene Weise aufgebracht werden, beispielsweise in Form von Schmelze, Folien, Fasern, Pulver, Granulat oder aus einer Lösung.

Aus der Vielzahl dieser Möglichkeiten sind Verfahren bevorzugt, bei der der höhernmolekulare Thermoplast in Form einer Folie auf mindestens eine äußere Oberfläche aufgebracht wird.

Besonders bevorzugt sind Verfahren, die die neuen Verbundwerkstoffe diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Schritt durch thermisches Verpressen eines Stapels aus Lagen von textilen Verstärkungsfaser-Gebilden und Thermoplastfolien herstellen, wobei mindestens eine der äußeren Folien bei gleichem Polymergrundtyp eine um mindestens 10% höhere Molmasse besitzt als die inneren Folien.

Weiterhin sind Verfahren besonders bevorzugt, die die Aufbringung der höhernmolekularen Oberflächenschicht zusammen mit der Impregnierung der Kernschicht oder in einem getrennten Schritt kontinuierlich auf einer Doppelbandpresse durchführen.

Geeignete Beispiele von Kombinationen von Thermoplastgrundtypen und hochmolekularem Thermoplastpartner können sein:

- a) – niedrigviskoses Polyamid niedriger Molmasse,
- höherviskoses Polyamid höherer Molmasse (Beispiel: [®]Durethan der Fa. BAYER AG: Typen B 31 F und B 40 F),
- b) – ein Standard-Polyphenylensulfid-Typ (z. B.: [®]Tedur der Fa. BAYER AG),
- ein zusätzlich nachvernetztes (oder stärker verzweigtes) Polyphenylensulfid,
- c) – ein zur Folie extrudierbares, thermoplastisches Polycarbonat, wie [®]Makrolon 3200 (BAYER AG),
- ein hochmolekulares Polycarbonat, wie in einer Gießfolie [®]Makrosol N (BAYER AG) enthalten.

Solche Thermoplastspezies, die hier beispielhaft aufgeführt sind, können nun kombiniert werden mit einem der zuvor angeführten Verstärkungsfasersysteme.

Beispiele

Es wird ein Verbundwerkstoff auf der Basis eines Glas-Gewebes mit Leinwandbindung und mit einem Flächengewicht von 345 g/m² mit 6 Fäden/cm EC 9 — 5 68 x 5 tO in Kettrichtung und 5,3 Fäden/cm EC 9 — 272 Z in SchuBrichtung (Fa. Interglas, Ulm, Qualität 92 150) erzeugt.

5 Lagen dieses Gewebes werden im Kern mit 4 Lagen Folien von je ca. 0,2 mm Dicke, bestehend aus relativ niedrigmolekularem Polyamid 6 (Durethan B 31 F von Bayer, mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel): 33 000.), und an der Oberfläche mit 2 Lagen Folien von je ca. 0,1 mm Dicke, bestehend aus einem höhermolekularen Polyamid (Durethan B 40 F von Bayer, mittleres Molekulargewicht: 46 000.) in einem Schritt zu einer Verbundwerkstoff-Platte verpreßt.

Der Folien-Gewebe-Stapel hat folgenden symmetrischen Aufbau: Folie b 40 F/Folie B 31 F/Gewebe/Gewebe/Folie B 31 F/Gewebe/Folie B 31 F/Gewebe/Gewebe/Folie B 31 F/ Folie B 40 F.

Nach dem Verpressen entsteht eine Platte von ca. 1,65 mm Dicke mit einem Faser-Gehalt von ca. 60 Gew.% oder ca. 40 Vol.%.

Das Verpressen wird kontinuierlich auf einer Doppelbandpresse durchgeführt, in deren Hochtemperaturzone eine Band-Temperatur von 360°C und ein Druck von 30 bar herrschen. Die Brutto-Verweilzeit (einschl. Aufheizung) im Bereich der hohen Band-Temperatur beträgt 2,1 min.

Die erzeugte Platte hat in Kettrichtung eine Zugfestigkeit von 360 MPa und eine Biegefestigkeit von 530 MPa. Diese Werte lassen eine hervorragende Imprägnierung des Kernes erkennen. Sie liegen prinzipiell auf einem Niveau, wie es auch von Halbzeugen ohne höhermolekulare Decklagen erreicht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der höhermolekulare Thermoplast in Form einer Folie auf mindestens eine äußere Oberfläche aufgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stapel aus Lagen von textilen Verstärkungsfaser-Gebilden und Thermoplastfolien, wobei mindestens eine der äußeren Folien bei gleichem Polymergrundtyp eine um mindestens 10% höhere Molmasse besitzt als die inneren Folien, diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Schritt thermisch verpreßt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung der höhermolekularen Oberflächenschicht gleichzeitig mit der Imprägnierung der Kernschicht oder in einem getrennten Schritt kontinuierlich auf einer Doppelbandpresse durchgeführt wird.

Patentansprüche

1. Flächiger faserverstärkter Verbundwerkstoff mit Thermoplastmatrix, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einer Außenzone das Polymer des selben Grundtyps mit einer um mindestens 10% höheren mittleren Molmasse in einer Dicke von 1 bis 250 µm vorliegt.

2. Flächiger faserverstärkter Verbundwerkstoff mit Thermoplastmatrix gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast dem Polymergrundtyp eines Polyamids angehört.

3. Flächiger faserverstärkter Verbundwerkstoff mit Thermoplastmatrix gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast dem Polymergrundtyp des Polycarbonats angehört.

4. Flächiger faserverstärkter Verbundwerkstoff mit Thermoplastmatrix gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast dem Polymergrundtyp des Polyphenylsulfids angehört.

5. Kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von flächigen faserverstärkten Verbundwerkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein textiles Verstärkungsfasergebilde mit einem Thermoplasten vorimprägniert oder imprägniert und gleichzeitig oder in einem zweiten Schritt mindestens eine Oberflächenschicht aus demselben thermoplastischen Grundtyp aufbringt, wobei die Molmasse des Thermoplasten in der Oberflächenschicht um mindestens 10% über der des Thermoplasten im Kern liegt.